

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-181687

(43)公開日 平成7年(1995)7月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/20	5 2 1			
	5 0 1			
7/038	5 0 5			
	7352-4M	H 01 L 21/ 30	5 0 2 R	
	7352-4M		5 6 9 F	
		審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全17頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平6-1807

(22)出願日 平成6年(1994)1月13日

(31)優先権主張番号 特願平5-4953

(32)優先日 平5(1993)1月14日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 後河内 透

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 内藤 阜哉

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 浅川 鋼児

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 則近 憲佑

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 高解像度であり且つドライエッチング耐性に優れたパターンを安定して形成する。

【構成】 基板上に、芳香族化合物を含有する感光性層に形成する。前記感光性層に、前記芳香族化合物の吸収スペクトルにおける、長波長側から第3番目の吸収帯の極大波長より短く、且つ第4番目の吸収帯の極大波長より長い波長の光をパターン露光し、該感光性層において光化学反応を生じさせる。続いて、露光後の感光性層を必要に応じて熱処理した後、現像処理し、該感光性層の露光部を選択的に除去または残存させる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、芳香族化合物を含有する感光性層を形成する工程と、

前記感光性層に、前記芳香族化合物の吸収スペクトルにおける、長波長側から第3番目の吸収帯の極大波長より短く、且つ第4番目の吸収帯の極大波長より長い波長の光をパターン露光し、該感光性層において光化学反応を生じさせる工程と、

露光後の感光性層を現像処理する工程とを具備するパターン形成方法。

【請求項2】 基板上に、4~12の共役した二重結合を有する芳香環を構造中に含む芳香族化合物を含有した感光性層を形成する工程と、

前記感光性層に、波長180~220nmの紫外線をパターン露光し、該感光性層において光化学反応を生じさせる工程と、

露光後の感光性層を現像処理する工程とを具備するパターン形成方法。

【請求項3】 基板上に、芳香族化合物および露光時に蛍光を発生する化合物を含有する感光性層を形成する工程と、

前記感光性層をパターン露光して蛍光を発生させ、該感光性層において入射光および蛍光の作用によって光化学反応を生じさせる工程と、

露光後の感光性層を現像処理する工程とを具備するパターン形成方法。

【請求項4】 基板上に、芳香族化合物を含有する感光性層、および露光時に蛍光を発生する化合物を含有する蛍光発生層を積層させる工程と、

前記感光性層および蛍光発生層をパターン露光し、該蛍光発生層において蛍光を発生させ、該感光性層において入射光および蛍光の作用によって光化学反応を生じさせる工程と、

露光後の感光性層および蛍光発生層を現像処理する工程とを具備するパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体集積回路等の電子部品の製造プロセスにおける微細加工に用いられるパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路を始めとする各種の微細加工を必要とする電子部品の分野では、フォトリソグラフィーを含む微細加工技術が採用されている。かかる技術は具体的には以下のとおりパターン形成プロセスが実施されている。

【0003】 すなわち、まずスピンドルコート法などによって、シリコンウェハなどの半導体基板上にレジスト膜を形成する。次にこのレジスト膜をパターン露光して、光化学反応を生じさせた後、現像処理、リソフ処理などを

10

20

30

40

50

2

施して所望のレジストパターンを形成する。

【0004】 さらに得られたレジストパターンを耐エッチングマスクとして、露出する基板部分をエッチングすることにより微細な線や開口部を形成している。近年、電子部品の高集積化を図るため、前記パターン形成プロセスにおいて、サブミクロンオーダーの微細なレジストパターンを形成することが要求されている。その一つの施策として露光光源の単波長化が行われている。例えばArFエキシマレーザ光(波長193nm)、KrFエキシマレーザ光(波長248nm)やYAGレーザの5倍高調波光(波長213nm)を光源として採用したパターン形成プロセスが開発されている。

【0005】 一方、前記パターン形成プロセスでは、微細加工をより効果的に行う目的で、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンを形成することが求められている。係る点に関しては、現在、レジスト材料として芳香環を有する化合物、すなわち芳香族化合物を含有する感光性組成物を使用して、レジスト膜を形成することが有効であることが知られている。この様なレジスト材料としては、例えば現在LSIの量産プロセスにおいて用いられている、アルカリ可溶性のノボラック樹脂と、感光剤であるキノンジアジドを含有する感光性組成物や、特開昭63-27829号公報に開示された化学増幅型レジスト、すなわち芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂、溶解抑制剤、及び光酸発生剤を含有する感光性組成物が挙げられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来のパターン形成プロセスにおいては、上述したように短波長の露光光源を採用し、高解像度のレジストパターンを形成することが試みられている。一方、レジスト材料として芳香族化合物を含有する感光性組成物を採用して、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンを形成することが試みられている。

【0007】 しかしながら、前記レジスト材料、すなわち従来知られている芳香族化合物を含有する感光性組成物は、芳香環の電子が励起されることに起因して、特に短波長領域(約190nm程度)における光吸収が非常に強い。このため上述したような短波長の露光光源を採用した露光を行うパターン形成プロセスにおいて当該レジスト材料を用いてレジスト膜を形成すると、露光時にレジスト膜が過度に強い光吸収を示す場合があり、結果としてレジスト膜において光化学反応が十分に進行しない。

【0008】 この点についてさらに詳しく説明する。前記レジスト材料に含まれる芳香族化合物は、通常芳香族環の構造に起因した3つの吸収帯を有することが知られている。これらのうち長波長側から第1及び第2番目の吸収帯は、本来の分子の対称性からでは起こり得ない電子励起が分子振動によって生じたために発現するもので

あり、あまり強くはない。これに対し第3番目の吸収帯は非常に強大である。

【0009】パターン形成プロセスにおいて、前記芳香族化合物の長波長側から第1及び第2番目の吸収帯付近の波長、またはこれら吸収帯よりさらに長波長側の波長を有する紫外線などを露光光源として露光が行われる際には、前記レジスト膜においては強い光吸收は見られなかつた。

【0010】しかし、短波長の放射線などによる露光光源を採用した場合、前記レジスト膜では、前記芳香族化合物の第3番目の吸収帯に起因して強い光吸收が生じる恐れがある。事実、前記レジスト膜に対してArFエキシマレーザ光などの露光光源を採用した場合、光透過率が著しく低くレジスト膜全体に渡って光化学反応が十分に進行しない。この結果、所望の解像度のレジストパターンは得られない。

【0011】以上述べた如く、従来のパターン形成方法にあっては、短波長の露光光源を採用した際に高解像度を示し、かつ優れたドライエッチング耐性を有するレジストパターンを得ることはできず問題となっている。

【0012】本発明は上記問題点に鑑みて成されたもので、半導体装置などの製造プロセスにおけるフォトリソグラフィーに適用可能であつて、短波長の露光光源を採用した場合においても、高解像度かつドライエッチング耐性に優れたレジストパターンを安定して形成し得るパターン形成方法及び感光性組成物を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の上記目的的は、以下に説明する第一ないし第四のパターン形成方法によって達成される。本発明の第一のパターン形成方法は、基板上に、芳香族化合物を含有する感光性層を形成する工程と、前記感光性層に、前記芳香族化合物の吸収スペクトルにおける、長波長側から第3番目の吸収帯の極大波長より短く、且つ第4番目の吸収帯の極大波長より長い波長の光をパターン露光し、該感光性層において光化学反応を生じさせる工程と、露光後の感光性層を現像処理し、該感光性層の露光部を選択的に除去または残存させる工程とを具備する。

【0014】ここで、「吸収帯の極大波長」とは、その吸収帯のピーク波長、即ち、吸収極大の波長を意味する。前述したように、芳香族化合物の吸収帯は芳香環中の電子の励起に伴う吸収であるが、非常に微弱な3重項電子遷移を含まない。また、前記長波長側から第3番目の吸収帯とは、厳密には、2つの近い吸収が重なつたもので対称分子では1つであると考えられる。

【0015】本発明の第一の方法は、芳香族化合物を含有する感光性層に対し、当該芳香族化合物の吸収スペクトルに応じた特定の波長、即ち、長波長側から第3番目の吸収帯の極大波長より短く、且つ第4番目の吸収帯の

極大波長より長い波長を有する光を露光する点で最も特徴的である。換言すれば、前記感光性層の組成に応じた特定の波長を有する光を適宜選択して露光し、光化学反応を生じさせる点で特徴的である。このような露光を採用することによって、感光性層において、光の吸収が低減され透過率が向上するため、膜厚方向全体に亘って光化学反応が充分に進行する。この結果、高解像度であり、更に、前記芳香族化合物における芳香環の特性に起因してドライエッチング耐性にも優れたパターンを得ることができる。

【0016】以下、前記第一の方法を工程に沿つて詳細に説明する。まず、第1工程として、基板上に、必須成分として芳香族化合物を含有した感光性組成物の溶液(ワニス)を、例えば、回転塗布法やディッピング法により塗布した後、約60～150℃、好ましくは80～130℃で乾燥して感光性層(レジスト膜)を形成する。

【0017】前記基板としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成された段差を有するシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs等のIII-V化合物半導体ウェハ等を挙げることができる。

【0018】一方、前記感光性組成物には、一般的に使用されているレジスト材料であつて、少なくとも1種の芳香族化合物を含有するものを使用することができる。その例としては、構造中に芳香環を有し、露光によって主鎖が切断され得る高分子化合物や、露光によって溶解性が向上する化合物を含有する樹脂組成物(ポジ型レジスト)、構造中に芳香環を有し、露光によって架橋し得る高分子化合物や、露光によって溶解性が悪化する化合物を含有する樹脂組成物(ネガ型レジスト)が挙げられ、なかでも、露光後、光化学反応が熱反応によって増幅する化学增幅型レジストが有用である。

【0019】前記ポジ型レジストの具体例としては、側鎖に、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香環を有するビニル系あるいはアクリル系化合物と、メチルメタクリレート、αクロロメタクリレート、トリフルオロエチルαクロロアクリレート、トリフルオロメチルアクリレート、あるいはオレフィンスルфон等のアクリル系化合物との共重合体、または側鎖に、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香環を有するビニル系あるいはアクリル系化合物の重合体または側鎖にナフタレン環のような芳香環を有するポリシランのような感光性化合物を含有する樹脂組成物、ナフタレン環等の芳香環を有するナフトキノンジアジド化合物を含有するフェノール樹脂が挙げられる。

【0020】前記ネガ型レジストの具体例としては、側鎖に、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のような芳香環を有するビニル系あるいはアクリル系化合物と、アクリルメタクリレート、側鎖にエボキシ基を有するメタクリレート、またはエステル側鎖の炭素数が4以

上のアクリル系化合物との共重合体、側鎖にナフタレン等の芳香環を有するポリシロキサンのような感光性化合物を含有する樹脂組成物、ナフトールのような芳香環を有するフェノール樹脂等に光架橋剤を添加した組成物が挙げられる。

【0021】これらの組成物には、必要に応じて、ビスアジド系化合物等の増感剤を添加してもよい。また、前記化学增幅レジストの具体例としては、以下のものが例示される。

【0022】ポジ型の化学增幅レジストとしては、側鎖に芳香環を有するビニル系あるいはアクリル系化合物と、メタクリル酸tert-ブチルやtert-ブトキシカルボニルオキシビニルナフタレンのようなtert-ブチルエステルを側鎖に有する化合物や、tert-ブチルエステルを側鎖に有するアクリル系あるいはビニル系化合物との共重合体からなる樹脂成分、露光によって酸を発生し得る化合物、即ち光酸発生剤、および必要に応じて酸により分解し得る結合を少なくとも1つ有する化合物、即ち溶解抑制剤を含有する樹脂組成物が挙げられる。当該組成物では、前記溶解抑制剤を含む場合、前記樹脂成分はtert-ブチルエステルを有する必要はなく、アルカリ溶解性を与えるメタクリル酸等のアルカリ可溶基を有するビニル系化合物を成分として含む共重合体であってよい。

【0023】前記光酸発生剤の具体例としては、スルフォニル、スルフォネート化合物、4-キノンジアジド化合物、スルフォニウム塩、ヨードニウム塩のようなオニウム塩等が挙げられる。また、前記溶解抑制剤の具体例としては、tert-ブトキシカルボニル化合物、tert-ブチルエステル化合物、ピラニルエーテル化合物、OHまたはCOOH基で保護されたトリメチルシリル化合物等が挙げられる。これら光酸発生剤および溶解抑制剤は、その配合量に応じて、構造中に、ナフタレン環やアントラセン環を有し得る。

【0024】前記ポジ型化学增幅レジストにおいて、各成分の配合量は、以下の如く設定され得る。酸発生剤の配合量は、発生する酸の強度によって異なるが、通常約0.5～30重量%の範囲で設定され、この範囲を逸脱した場合、レジストの感度が低かずるか、あるいは解像性が低下する恐れがある。また、溶解抑制剤の配合量は、通常約5～99重量%の範囲で設定され、この範囲を逸脱した場合も、上記同様にレジストの感度が低下するかあるいは解像性が低下する恐れがある。

【0025】一方、ネガ型化学增幅レジストとしては、側鎖に芳香環を有するビニル系あるいはアクリル系化合物と、アクリル酸やビニルナフトール等のアルカリ可溶性アクリル系あるいはビニル系化合物との共重合体からなる樹脂成分、光酸発生剤、および酸によって前記重合体を架橋し得る化合物、即ち光架橋剤を含有する樹脂組成物が挙げられる。

【0026】前記光酸発生剤の具体例としては、ポジ型において例示した化合物の他、ハロゲン化アルキル置換されたトリアジン、ナフチリシン化合物が挙げられる。前記、光架橋剤としては、エポキシ基を側鎖に有するビニル、アクリル系共重合体や、メチロール置換されたトリアジン、ナフチリシン化合物のようなメラミン系化合物が挙げられる。

【0027】前記ネガ型化学增幅レジストにおいて、各成分の配合量は、以下の如く設定され得る。酸発生剤の配合量は、発生する酸の強度によって異なるが、通常約0.5～30重量%の範囲で設定され、また、光架橋剤の配合量は、好ましくは約0.5～40重量%の範囲で設定され得る。いずれの成分の配合量が上記範囲を逸脱した場合でも、レジストの感度が低下するか、あるいは解像性が低下する恐れがある。

【0028】前記感光性組成物には、必要に応じて塗膜改質剤としての界面活性剤、または反射防止剤としての染料を添加してもよい。前記感光性組成物は、夫々、上述したような成分およびその他の添加剤を、適切な溶媒に溶解し、濾過することにより調製することができる。かかる溶媒としては、例えば、水、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、乳酸メチル等のエステル系溶媒、2-ブタノール、イソアミルアルコール、ジエチレングリコール等のアルコール系溶媒、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチルカルピトール等の多価アルコール誘導体系溶媒、モルホリン、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独で使用しても、混合物の形で使用してもよい。

【0029】次に、前記第1工程に続く第2工程として、前記感光性層に対して、含有される芳香族化合物の吸収スペクトルにおける、長波長側から第3番目の吸収帯の極大波長より短く、且つ第4番目の吸収帯の極大波長より長い波長を有する光をパターン露光し、感光性層において光化学反応を生じさせる。具体的な操作としては、前記感光性層に対して、上記条件を満たす紫外線を、所望のパターンを有するマスクを介してパターン露光する。

【0030】当該工程では、感光性層に含まれる芳香族化合物の構造、即ち含まれる芳香環の構造に応じて、上述した規定に従って露光線の波長を適宜選択することが重要である。例えば、芳香環がベンゼン環である場合、露光波長は約170～150nmの領域内で、芳香環がナフタレン環である場合、同露光波長は約210～170nmの領域内で、芳香環がアントラセン環であ

る場合、同露光波長は約230～190nmの領域内で夫々設定することができる。尚、これらの波長領域は、芳香環に導入される置換基によって変化する。例えば、芳香環にハロゲン基やニトロ基のような置換基を導入することによっても、長波長側に約10nm程度シフトし、当該置換基が芳香環の二重結合と共役可能であるような二重結合を有する場合には、低波長側に顕著にシフトする。

【0031】当該工程では、上記の如く露光波長を選択することによって、感光性層の露光部における光吸収が低減され、光透過率が著しく向上し、膜厚全体に亘って充分に光化学反応を進行させることができる。

【0032】尚、前記感光性層の露光部における光化学反応は、層を構成する感光性組成物の種類に因り異なる機構に従って進行する。例えば、前記ポジ型レジストからなる感光性層の露光部では、樹脂成分の高分子鎖が切断して低分子量化が進行したり、あるいは不溶性の化合物が光化学反応によって可溶性物質に変化する。前記ネガ型レジストからなる感光性層の露光部では、樹脂成分の高分子鎖が架橋し、二次元および三次元分子構造が形成される。

【0033】また、前記化学增幅型レジストからなる感光性層の露光部では、光酸発生剤が酸を発生し、この酸が樹脂成分の側鎖を分解するか（ポジ型の場合）、あるいは光架橋剤の活性化によって、樹脂成分が架橋する（ネガ型の場合）。特にこの場合、パターン露光後の感光性層を、必要に応じて、約70～160℃、好ましくは80～150℃の温度で熱処理（ポスト・エクスポート・ページ・ペーク：P E B）し、増幅反応を促進させ、即ち、上記の如く感光性層の露光部において発生した酸を拡散させ、この酸と他成分との反応を促進させることができる。この熱処理工程における温度の限定理由は、当該温度が70℃未満であると、上記反応を十分に行わせることが困難になる恐れがあり、160℃を超えると、感放射線層の露光部及び未露光部が分解したり、硬化する恐れがあるためである。

【0034】次に、前記第2工程に続く第3工程として、前記露光後または熱処理後の感光性層を、所定の現像液を用いて現像処理する。更に、純水で現像液を洗い流した後、基板を乾燥させる。

【0035】当該第3工程（現像処理）では、感光性層のうち露光部または未露光部のいずれか一方、一般的には露光部が選択的に現像液に溶解し除去されて所定のパターンが形成される。特に本発明では、前工程において、露光部の光化学反応が充分に進行しているため、露光部および未露光部の選択性が高く、高解像度のパターンが形成される。

【0036】尚、前記現像液には、水またはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドのような有機アルカリや、通常の無機アルカリの水溶液、アルコール溶液等を使用

することができる。また、光化学反応によって分子量が変化するレジストを用いる場合、前記現像液として、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのケトン類、酢酸ブチル等のエスチル類をはじめとする有機溶媒等を使用することができる。

【0037】次に、本発明の第二のパターン形成方法について説明する。本発明の第二の方法は、基板上に、4～12の共役した二重結合を有する芳香環を構造中に含む芳香族化合物を含有した感光性層を形成する工程と、前記感光性層に、波長約180～220nmの紫外線をパターン露光し、該感光性層において光化学反応を生じさせる工程と、露光後の感光性層を現像処理し、該感光性層の露光部を選択的に除去または残存させる工程とを具備する。

【0038】ここで、「共役した二重結合」とは、二重結合が、単結合を介して1個おきに連なり、平面状に整列した状態にあることを意味する。このような芳香環は、通常は6員環を形成して環化している。

【0039】本発明の第二の方法は、感光層の形成、現像処理、その他の各処理の操作、および使用する溶媒、添加剤等に関しては、前記第一の方法と基本的には同様であるが、露光および感光性層の構成、即ち使用する感光性組成物の成分に関する特徴的である。詳しくは、高解像度のパターンを得るべく限定された波長（約180～220nm）の紫外線を用い、例えば、ArFエキシマレーザー（193nm）や、YAGレーザーの5倍高波長（213nm）を光源として採用し、これに対応して特定の構造の芳香環を有する化合物を含有した感光性層を用いる。

【0040】一般に、約180～220nmの波長領域は、3個以下の共役した二重結合を有する芳香環、例えばベンゼン環の吸収に近い。このため、上記波長領域の紫外線を採用してパターンを形成する場合、パターンのエッティング耐性を向上させるべく、ベンゼン環を構造中に含む化合物を含有した感光性組成物を用いると、感光性層（レジスト膜）の光透過率が低く、露光による光化学反応が膜厚全体に亘って充分に進行しない。そこで、前記第二の方法では、共役した二重結合を4個以上有する芳香環を用いてその吸収帯を短波長側にシフトさせ、上記波長領域の紫外線に対する吸収を低減させる。この結果、露光時における感光性層の光透過率が向上し、膜厚方向全体に亘って光化学反応が充分に進行して、高解像度であり、更に、前記芳香環の特性に起因してドライエッティング耐性にも優れたパターンを得ることができる。このように第二の方法では、限定された波長の紫外線に対応して、感光性層に含まれる芳香族化合物の芳香環の構造を適宜選択することにより、露光波長と、感光性層に含まれる芳香族化合物の吸収帯との重複を回避し、感光性層の光透過率を向上させ、所望の微細パターンを得る。

【0041】本発明の第二の方法において使用する。4～12の共役した二重結合を有する芳香環を含む芳香族化合物とは、当該芳香環が、感光性層を構成する化合物の分子骨格、例えば、樹脂成分の主鎖骨格や側鎖骨格、その他の成分の骨格中等に導入されたものである。具体的としては、前記第一の方法において列挙した。一般的なポジ型レジスト、ネガ型レジスト、および化学増幅型レジストを構成する化合物の骨格、例えば樹脂成分の主鎖または側鎖、光酸発生剤または溶解抑止剤の骨格中に、4～12の共役した二重結合を有する芳香環が導入されたものが挙げられる。

【0042】前記4～12の共役した二重結合を有する芳香環は、例えば、ベンゼン環やピリジン環等の骨格に対し、その環に結合する1以上の原子が他の原子と二重結合している環である。具体例としては、 $-R_1 = R_2$  や $-R_3 (=R_4) - (R_1 \text{ は } R_2 \text{ は } 1\text{置換炭素原子や空素原子、 } R_3 \text{ は } 1\text{置換炭素原子、 } R_4 \text{ は酸素原子、 } 1\text{置換空素原子または } 2\text{置換炭素原子})$ で表される単位によって置換されたベンゼン環骨格やピリジン環骨格等が挙げられる。

【0043】また、前記芳香環は、平面性に優れているという点で、上述したベンゼン環、ピリジン環、およびその他の単環によって形成される複合環であってもよい。当該複合環の例としては、ビロール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、クロメン、キノリン、シノリン、フタラシン、キナゾリン、ジベンゾフラン、カルバゾール、アクリジン、フェナントリジン、フェナントロリン、フェナジン、チアントレン、インドリジン、ナフチリジン、プリン、ブテリジン、フルオレン、ベンゾキノン、フタルイミド、無水フタル酸骨格等が挙げられる。

【0044】前記4～12の共役した二重結合を有する芳香環が、6員環の結合した複合環である場合、得られるパターンのドライエッティング耐性が著しく向上する点で望ましい。このような複合環の例としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビレン、ナフタセン、クリセン、3, 4ベンゾフェナントレン、ペリレン、ベンタセン、ビセンが挙げられる。また、ビフェニレンやビフェニルも優れたドライエッティング耐性を付与する構造である。特に、当該芳香環がナフタレン、アントラセン、およびフェナントレンから選択されたものである場合、最終的にパターンの透明性およびドライエッティング耐性が高められる。

【0045】前記第二の方法では、4以上12以下の共役した二重結合を有する芳香環は、感光性組成物中の全ての芳香環のうち少なくとも60重量%以上を占めることが好ましい。この理由は、60重量%を超えると、感光性層の光透過性を阻害する恐れがあるためである。75～100重量%の範囲がより好ましい。また、感光性組成物の固形分中の上記特定の芳香族化合物の量は、少なくとも10重量%以上90重量%未満であることが好ましい。この理由は、当該芳香族化合物の量が10重量%未満であると得られるパターンのドライエッティング耐性が低下し、逆に90重量%以上であると感光性層の光透過性が低下する恐れがあるためである。より好ましい上記芳香族化合物の量は20～50重量%である。

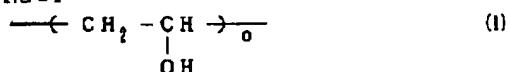
【0046】前記芳香環が、水酸基または $OR'$ ( $R'$ はtert-ブチル基やtert-ブトキカルボニル基)のような水酸基の保護基によって置換されている場合、当該芳香環を含む化合物には露光後最終的にアルカリ溶解性が付与される。よって、アルカリ現像処理を採用するパターン形成プロセスに非常に好適である。また、上記芳香族環がスルファン酸基またはその塩、或いはアミノ基またはその塩によって置換されている場合、当該芳香族環を含む化合物は水溶性が付与されるため、水現像処理を採用するパターン形成プロセスに好適である。

【0047】上述したような特定の芳香環を有する芳香族化合物を含有する感光性組成物(レジスト)は、融点が50℃以上であることが好ましく、また塗布性の点で水または有機溶媒に対する溶解度の高いものが望ましい。

【0048】上記4～12の共役した二重結合を有する芳香環を含む芳香族化合物を含有した感光性組成物として、好適な感光性組成物として以下に示す感光性組成物(A)が挙げられる。化合物(A)は、骨格中に、

【0049】

【化1】

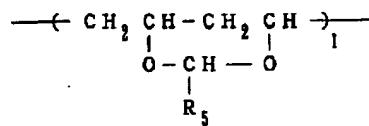


及び下記(2), (3), (4)の少なくとも一種の構造部分を有するアセタール樹脂と骨格中にナフタレン環を有するエポキシ化合物と、光または電離放射線の照射により酸又はアルカリを発生する化合物とからなる感光性組成物である。

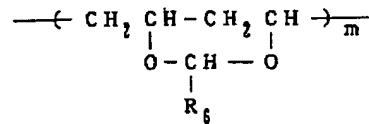
【0050】

【化2】

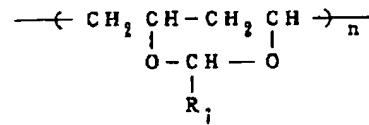
11



(2)



(3)



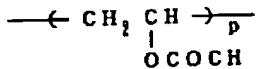
(4)

(ただし、R<sub>5</sub> はアルキル基、R<sub>6</sub> はカルボキシル基、またはアミン基を含むアルキル基、R<sub>7</sub> は芳香環を示し、l, m, n は0を含む正の整数であり、かつ l+m+n > 0、0 は0以外の正の整数)

【0051】上記感光性組成物(A)におけるアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールを原料とし、それをR<sub>5</sub>～R<sub>7</sub>の置換基を有するアルデヒドを酸触媒用い、アセタール化する方法によって得られる。上記方法によれば、ポリビニルアルコールの原料であるポリ酢酸ビニルの残留未反応部分として、骨格中に上記(1)～(4)以外に、

【0052】

【化3】



(5)

(ただし p は正の整数)

が残るが、この構造部分(5)を有していても良い。上記アセタール樹脂の分子量は1000以上30万以下であるものが好ましい。この範囲を逸脱すると溶媒への溶解性が著しく阻害される。

【0053】上記アセタール樹脂において(2)の構造部分の総量は樹脂を溶解させる溶媒によって異なるが、水又はアルコール系溶媒に溶解させる場合は、50mol%以下が好ましく、水又はアルコール系溶媒以外の有機溶媒に溶解せしめる場合には、全体の50mol%以上であることが好ましい。これらの範囲を逸脱すると溶媒に対する溶解性が著しく阻害される。また上記アセタール樹脂における(3)又は(4)の構造部分は50mol%以下であることが望ましい。この範囲を逸脱すると、合成過程において樹脂相互の架橋反応が生じ目的の樹脂が得られなくなる。

【0054】上記(3)の構造部分は酸に対する溶解性、(4)の構造部分はアルカリに対する溶解性を助長するために導入されるものであって、それそれ少なくとも1mol%以上導入されていることが好ましい。より好ましくは5mol%～30mol%である。

【0055】また、上記感光性組成物(A)における光

または電離放射線によって酸を発生する化合物、すなわち露光によって酸を発生する化合物(光酸発生剤)としては、オニウム塩、オルトキノンジアジドスルフォネート類、スルフォニル化合物、スルファン酸エステル類、有機ハロゲン化物などが挙げられる。前記オニウム塩としては、例えば、フルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、ヘキサフルオロヒ素酸アニオン、トリフルオロメタンスルfonylateアニオン、あるいはパラトルエンスルfonylateアニオンを対イオンとするジアソニウム塩、ホスホニウム塩、スルフォニウム塩が挙げられ、なかでもトリフルオロメタンスルfonyl酸とトリアリールスルフイドのオニウム塩やジアリールスルフイド、ジアリールイオダイドとのオニウム塩は感度が良いので好適である。前記スルフォニル化合物としては特願平4-53729号明細書に示されるようなアリルスルフォニルメタン誘導体、ジアリルジスルフォニルメタン誘導体、ジアリルメチルジスルフォニルメタン誘導体、メチルスルフォニルメタン誘導体およびそのジアゾ化物などが挙げられ、例えばビス(フェニルスルfonyl)メタンやフェニルスルfonylアセトニトリル、1メチル2((フェニルスルfonyl)メチル)ベンゼンなどが好適である。前記有機ハロゲン化物はハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、米国特許第3515552号、米国特許第3536489号、米国特許第3779778号及び西独特許公開公報2243621号に開示されたものが挙げられる。また、他の光酸発生剤には、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号公報、特開昭60-3626号公報、特開昭60-138539号公報、特開昭50-36209号公報に開示された化合物が使用されうる。

【0056】以上の光酸発生剤を具体的に例示すると、ジ(パラターシャリーピチルベンゼン)ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイン

13

トシレート、オルトニトロベンジルパラトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリクルオロメタニスルホネート、トリ(ターシャリーブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼニアゾニウムパラトルエンスルホネート、4-(ジ- $\eta$ -プロピルアミノ)-ベンソニウムテトラフルオロボレート、4-P-トリル-メルカプト-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-シアゾニウムサルフェート、1,8-ナフタールイミディルトリフレート、ナフタレン含有オニウム塩、(NAT-103, NAT-105, NDS-103, ND S-105 酸発生剤(ミドリ化学社製: CAS[131582-00-8], [137867-61-9]及び[110098-97-0])、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ビロン、4-(3,4,5-トリメトキシースチリル)-6-トリクロロメチル-2-ビロン、4-(4-メトキシースチリル)-6-(3,3,3-トリクロロ-プロペニル)-2-ビロン、2-トリクロロメチル-ベンズイミダゾール、2-トリプロモメチル-キノロン、2,4-ドメチル-1-トリプロモアセチル-ベンゼン、4-ジプロモアセチル-安息香酸、1,4-ビス-ジプロモメチル-ベンゼン、トリス-ジプロモメチル-S-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフチル-2-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-2-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシエチル-ナフチル-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ベンゾピラニ-3-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-メトキシ-アントラシ-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(フェナンチ-9-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、0-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド等が挙げられる。

【0057】かかる光酸発生剤の他固形分に対する配合量は光酸発生剤の酸発生効率に依存して一概には規定できないが、通常は0.01-20重量部、より好ましくは0.2-10重量部の範囲とすることがのぞましい。この理由は、前記酸発生剤の配合量を0.01重量%未満にするとその配合効果が不十分となり、一方20重量部を超えると塗膜性が悪化する恐れがある。

【0058】上記光または電離放射線によってアルカリを発生する化合物、すなわち露光によってアルカリを発生する化合物(光アルカリ発生剤)としては、カルバメート化合物やスルフォンアミド化合物が挙げられる。なかでも、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメートや、ジメトキシベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-メチルフェニルスルフォンアミド、N-シクロヘキシル-ナフチルスルフォンアミドなどが好適に使用され得る。かかる光アルカリ発生剤の他固形分に対する配合量は光アルカリ発生剤の発生効率に

10

20

30

40

50

14

依存して一概には規定できないが、通常は0.1-20重量部、より好ましくは0.5-10重量部の範囲とすることがのぞましい。この理由は、前記光アルカリ発生剤の配合量を0.1重量%未満にするとその配合効果が不十分となり、一方20重量部を超えると塗膜性が悪化する恐れがあるからである。

【0059】上記感光性組成物(A)は、ナフタレン環を骨格に含有するエポキシ化合物を含有することによって著しく感度が上昇する。該ナフタレン環を骨格に含むエポキシ化合物は、少なくとも1分子中に1以上より好ましくは2以上のエポキシ基を有するナフタレン化合物ならすべてのそれらが該当するが、ポリヒドロキシナフタレン化合物をエピクロロヒドリンで塩基存在下でエポキシ化した化合物やエポキシ樹脂が好適に用いられる。該ポリヒドロキシナフタレン化合物としては、ジヒドロキシナフタレンのようなナフトール類、それらをホルムアルデヒドで縮合したナフトールノボラック化合物等である。かかるエポキシ化合物の他固形分に対する配合量はエポキシ化合物の分子量に依存して一概には規定できないが、通常は1-70重量部、より好ましくは5-50重量部の範囲とすることがのぞましい。この理由は、エポキシ化合物の配合量を1重量%未満にするとその配合効果が不十分となり、一方70重量部を超えると耐熱性、塗布性、光透過性が悪化する恐れがある。

【0060】感光性組成物(A)は、特定の構造のアセタール樹脂が光酸・塩基発生剤の作用によって、高感度に架橋し、かつ、透明性の高い感光性組成物である。アセタール樹脂は酸・塩基によって分子内架橋が分子間架橋に転移し、架橋、不溶化、膜収縮が生じ、ネガ型レジストとして使用できる。このアセタール樹脂を基本とする感光性組成物に、エポキシ化合物を添加することによって架橋効率を上げ、さらに高感度化せしめ、またそのエポキシ化合物がナフタレン骨格を有するため、炭素含有量を上昇させ、ドライエッキング耐性を向上することができた。ナフタレン骨格は、二重結合の励起のエネルギーが共役によって低化し、180~220nmの透明性を向上できるので、180~220nm波長の光透過性をも向上することができる。

【0061】また、4~12の共役した二重結合を有する芳香環を含む芳香族化合物を含有した感光性組成物として好適な感光性組成物として、エポキシ基を側鎖に有するビニル化合物を含む重合体、ナフタレン環を骨格に含むポリヒドロキシ化合物及び光または電離放射線の照射により酸又はアルカリを発生する化合物を含有する感光性組成物(B)が挙げられる。

【0062】上記エポキシ基を側鎖に有するビニル化合物を含む重合体としては、例えジルメタクリレートの重合体、アリルグリシジルエーテルの重合体、1,2-エポキシ-9-シクロドеканジエンの重合体、1,2-エポキシ-5-ヘキセンの重合体あるいはメチルビニルオキシランの

重合体等が挙げられる。

【0063】上記エポキシ基を側鎖に有するビニル化合物を含む重合体としては特に、エポキシ基を側鎖に有するビニル化合物、芳香族環を側鎖に有するビニル化合物、及びカルボン酸を側鎖に有するビニル化合物の3元共重合体であると、感光性組成物のドライエッティング耐性とアルカリ溶解性を向上させることができる。

【0064】芳香環を側鎖に有するビニル化合物としてはスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラゼン、ビニルカルバゾール、ビニルフェノール、ビニルナットール、クロロメチルスチレンなどが挙げられる。

【0065】またカルボン酸を側鎖に有するビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が挙げられる。これらの酸は共重合に際して、トリメチルシリル基やターシャリーブチル基などで保護し、あとで脱保護し、結果としてカルボキシル基を生じるものであればかまわない。

【0066】上記3元共重合体における組成比率はエポキシ基を側鎖に有するビニル化合物が5～40mol%、芳香環を側鎖に有するビニル化合物が10～60mol%及びカルボン酸を側鎖に有するビニル化合物が10～50mol%の範囲にあることが望ましい。この範囲を逸脱すると感度、アルカリ溶解性、ドライエッティング耐性のうちのいづれかの特性が低下するおそれがある。

【0067】また、この感光性組成物にはナフタレン環を骨格に含むポリヒドロキシ化合物を架橋剤として含有させる。上記ポリヒドロキシ化合物としては、例えばジヒドロキシナフタレンのようなナフトール類、それらをホルムアルデヒドで結合したナフトールノボラック化合物等が挙げられる。かかるポリヒドロキシナフタレン化合物の他固形分中の配合量は他固形分のエポキシ基の量によって規定されうる。通常はエポキシ総量の1～50モル部、より好ましくは5～50モル部の範囲とすることがのぞましい。この理由は、ポリヒドロキシ化合物の配合量を1重量%未満にするとその配合効果が不十分となり、一方50モル部を超えると塗布性、溶解性が悪化する恐れがある。

【0068】さらに上記光又は電離放射線によって酸またはアルカリを発生する化合物を配合する。感光性組成物(B)に用いられる光又は電離放射線によって酸又はアルカリを発生する化合物としては感光性組成物(A)に用いられるものと同様の化合物が挙げられる。またそれらの配合量についても感光性組成物(A)と同様である。

【0069】感光性組成物(B)は、エポキシ基を側鎖に有するビニル系重合体が光酸、アルカリ発生剤によって、高感度に架橋し、かつ透明性の高い感光性組成物である。エポキシを側鎖にするビニル系重合体は、酸、塩基によって架橋、不溶化、膜収縮が生じネガ型レジストとして使用できる。エポキシ基を側鎖に有するビニル系

重合体に、適當量のポリヒドロキシ化合物を添加することによって架橋効率を上げ、さらに高感度化と未露光部の溶解性向上を達成せしめ、そのポリヒドロキシ化合物が芳香環を有するため、ドライエッティング耐性を向上することができた。さらにその芳香環にナフタレン骨格を含むため、180～220nmの波長の光透過性をも向上することができる。

【0070】前記感光性組成物(A)及び感光性組成物(B)は、上述したような樹脂および添加剤を、水または有機溶媒に溶解し、濾過することにより調製される。かかる有機溶媒としては、例えばシクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、 $\gamma$ -ブチルラクトン等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドN-メチルピロリドン等を挙げることができる。これら有機溶媒は、単独で使用しても、混合物の形で使用してもよい。また、これらにキシレン、トルエン又はイソプロピルアルコール等の脂肪族アルコールを適量含んでいてもよい。

【0071】更に、上記感光性組成物は、前述した成分の他に必要に応じて塗膜改質剤としての界面活性剤、あるいは他のポリマー、例えばポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリスチレン、又は反射防止剤としての染料を配合してもよい。

【0072】次に、本発明の第三のパターン形成方法について説明する。本発明の第三のパターン形成方法は、基板上に、芳香族化合物および露光時に蛍光を発生する化合物を含有する感光性層を形成する工程と、前記感光性層をパターン露光して蛍光を発生させ、該感光性層において入射光および蛍光の作用によって光化学反応を生じさせる工程と、露光後の感光性層を現像処理し、該感光性層の露光部を選択的に除去または残存させる工程とを具備する。

【0073】本発明の第三の方法についても、感光層の形成、現状処理、その他の各処理の操作、および使用する溶剤、添加剤等に関しては、前記第一の方法と基本的には同様であるが、露光および感光性層の構成、即ち使用する感光性組成物の成分に関して特徴的である。詳しくは、露光時に蛍光を発生する化合物を含有する感光性層を使用する点で特徴的である。このような方法によれば、感光性層内において、露光時に蛍光が発生し、この蛍光および入射光の両方の作用によって光化学反応が生じる。特に、この蛍光は、感光性層内で発生し、また短波長の紫外線等の入射光より波長が長いため、層内の透過性および/または反応性に優れている。従って、感光性層において、入射光の透過率が層に含まれる芳香環

17

に起因して低減されても、蛍光の作用によって光化学反応は充分に進行し、最終的に高解像度であり、且つドライエッティング耐性に優れたパターンを得ることができる。

【0074】前記感光性層に含まれる露光時に蛍光を発生する化合物には、例えば、前記第一および第二の方法で例示した芳香族化合物であって、分子の対称性が崩れた構造の化合物を使用することができる。特に、第二の方法で使用する4~12の共役した二重結合を有する芳香環を構造中に含む化合物は、露光時に、非常に強く蛍光を発生し得る。尚、この場合、感光性層に含まれる蛍光を発生する化合物および芳香族化合物は、同一の化合物であるとみなされてもよい。

【0075】この他、露光時に蛍光を発生する化合物としては、様々な蛍光性色素を使用することもできる。また、上述した芳香族化合物に、様々な蛍光性色素を添加して、蛍光発生の効果を高めることもできる。当該蛍光性色素の具体例としては、アクリジンオレンジ、アミノアクリジン、キナクリン、アニリノナフタレンスルフォン酸誘導体、アンスロイルイルオキシステアリン酸、オーラミンO、クロロテトラサイクリン；メロシアニン、1,1'ジヘキシリル2,2'オキサカルボシアニンのようなシアニン系色素；ダンシルスルフォアミド、ダンシルコリン、ダンシルガラクシド、ダンシルトリジン、ダンシルクロリドのようなダンシルクロライド誘導体；ジフェニルヘキサトリエン、エオシン、εアデノシン、エチジウムプロミド、フルオレセイン、フォーマイシン、4-ベンゾイルアミド4'アミノスチルベン2,2'スルфон酸、βナフチル三リン酸、オキソノール色素、パリナリン酸誘導体、ペリレン、N-フェニルナフチルアミン、ビレン、サフラニンO、フルオレスカミン、フルオロセインイソシアネート、7-クロロ4ニトロベンゾ2オキサ1,3ジアゾル、ダンシルアジリジン、5-(ヨードアセトアミドエチル)アミノナフタレン1スルファン酸、5ヨードアセトアミドフルオロセイン、N-(1アニリノナフチル4)マレイミド、N-(7ジメチル4メチルクマニルマレイミド、N-(3-ビレン)マレイミド、エオシン5ヨードアセトアミド、フルオレセインマークリアセテート、2-[4'(2"ヨードアセトアミド)アミノナフタレン、6スルファン酸、エオシン、ローダミン誘導体等が挙げられる。これらの蛍光性色素の配合量は、感光性組成物(レジスト)固形分中の少なくとも1重量%~50重量%であることが好ましい。蛍光性色素の配合量が1重量%を未満であると、感度上昇等の効果がなく、50重量%を超える解像性や感度を逆に阻害する恐れがある。

【0076】前記第三の方法では、感光性層に蛍光を発生する化合物を使用して、感光性層における光化学反応を促進させているため、あらゆる波長の露光線を採用することができる。その具体例としては、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、シンクロトロンオービタルラディエー

10

20

30

40

18

ション光、電子線、X線、ガンマ線、イオンビーム等が挙げられる。

【0077】次に、本発明の第四のパターン形成方法について説明する。本発明の第四の方法は、基板上に、芳香族化合物を含有する感光性層、および蛍光時に蛍光を発生する化合物を含有する蛍光発生層を積層する工程と、前記感光性層および蛍光発生層をパターン露光し、該蛍光発生層において蛍光を発生させ、該感光性層において入射光および蛍光の作用によって光化学反応を生じさせる工程と、露光後の感光性層および蛍光発生層を現像処理し、該感光性層の露光部を選択的に除去または残存させる工程とを具備する。

【0078】本発明の第四の方法は、前記第三の方法を応用したものである。詳しくは、第三の方法において感光性層に含有されていた露光時に蛍光を発生する化合物を、適切な樹脂成分と混合して別の層、即ち蛍光発生層として形成する点で特徴的である。当該方法によれば、感光性層において、露光時に蛍光発生層で生じる蛍光および入射光の両方の作用によって光化学反応が充分に進行し、最終的に高解像度であり、且つドライエッティング耐性に優れたパターンを得ることができる。

【0079】前記第四の方法において、蛍光発生層を構成する化合物には、例えば、無機系の蛍光剤を使用することができる。このような蛍光剤の例としては、蛍光塗料、蛍光ランプ、CRT用蛍光体、顔料等に一般的に使用されている塩類が挙げられる。具体例として、MgWO<sub>4</sub>、CaWO<sub>4</sub>、(Ca, Zn)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tl<sup>+</sup>、Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tl<sup>+</sup>、BaS<sub>12</sub>O<sub>5</sub>:Pb<sup>2+</sup>、Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Sn<sup>2+</sup>、SrFB<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub>:Eu<sup>2+</sup>、MgAl<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup>、タンクス滕酸塩等の無機酸塩類が挙げられる。

【0080】これらの無機系の蛍光剤は、一般的には溶解性が不充分であるため、微細粉末状にして高分子バインダーと共に適切な溶媒に分散し、この混合系を塗布することによって層を形成することができる。バインダーとしては、上記蛍光剤が分散しやすい高分子材料であればよいが、感光性層と多層化することを考慮すれば、水溶性高分子が好ましい。このような高分子材料の例としては、ポリビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸と、ビニル、アクリル系化合物との共重合体が挙げられる。また、蛍光剤と高分子バインダーは溶媒に分散または溶解してもよいが、必要に応じて界面活性剤や分散剤を配合することもできる。

【0081】前記蛍光発生層の厚みは、好ましくは、約0.05~0.5μmの範囲である。この範囲を逸脱した場合、感光性層の感度または解像性が著しく低下する恐れがある。

【0082】前記蛍光発生層は、感光性層の上層または下層のいずれとして形成してもよい。感光性層の上層として形成する場合、まず、前記第一ないし第三の方法と

同様に形成された感光性層上に、前記蛍光を発生する化合物を含む混合系を、上述した厚みで塗布する。統いて、温度約70～120℃でペーリングして、混合系中の溶媒を分散させ蛍光発生層を得る。統いて、前記第三の方法と同様に露光、および必要に応じて熱処理を行い、適切な溶媒または現像液により前記蛍光発生層を除去した後、露出した感光性層を現像処理し、パターンを得る。

【0083】一方、前記蛍光発生層を感光性層の下層として形成する場合では、まず基板上に上記同様に蛍光発生層を形成する。統いて、この層上において前記第三の方法と同様に、感光性層の形成、露光、必要に応じて熱処理、および現像処理を行ってパターンを得る。この場合、前記蛍光発生層は、スプレー法によってバインダーポリマーと共に洗い流したり、ドライエッキング法によつて剥離することができる。特に、後者の方法が好適であるが、この場合、エッキングガスとしてCF<sub>4</sub>やHB<sub>r</sub>を使用することができる。

【0084】このように蛍光発生層を感光性層の下層として形成した場合では、感光性層において入射光が到達し難い下部領域での光化学反応をより促進させることができる。

#### 【0085】

##### 【実施例】

(実施例1) 下記合成例1～2において、感光性組成物に配合される樹脂成分を合成した。

##### 合成例1

2ナフチルメタクリレート0.3モルおよびtert-ブチルメタクリレート0.7モルをトルエン200gと混合し、更に、アゾイソブチルニトリル(AIBN)2gを加えた。この混合系を温度70℃で8時間加熱した後、アセトン-メタノール溶媒中に滴下して精製し、ナフチルメタクリレートとtert-ブチルメタクリレートとの共重合体(樹脂A)を得た。

【0086】また、上記プロセスにおけるナフチルメタクリレートをビニルナフタレン、ビニルアントラゼン、ビニカルバゾールに変え、夫々共重合組成3:7のtert-ブチルメタクリレートとの共重合体(樹脂D～F)を得た。

【0087】この他、市販品のβナフトールノボラック(樹脂C)を用意した。各樹脂組成は下記の通り。

##### 合成例2

1ヒドロキシ2ナフチルアルデヒドをナトリウムエトキシドに混合し、エタノールを除去して1ヒドロキシ2ナフチルアルデヒドのナトリウム塩を得た。統いて、塩化ベンゾイルを滴下し、1ベンゾイルオキシ2ナフトールアルデヒドを得た。1ベンゾイルオキシ2ナフトールアルデヒド0.25モルにマロン酸0.9モルを加え、更にピリジン10ccを加えて、温度110℃で2時間反応させ、1ベンゾイルオキシ2(βカルボキシ)ビニル

ナフタレンを得た。この1ベンゾイルオキシ2(βカルボキシビニルナフタレン)0.14モルを、100ccのキノリンに溶解し、銅粉末5gを加え、更に温度220℃で1時間反応させ、1ベンゾイルオキシ2ビニルナフタレンを得た。次いで、1ベンゾイルオキシ2ビニルナフタレン0.1モルを、合成例1と同様にベンゼン中においてAIBNを用いて重合させ、ポリ(1ベンゾイルオキシナフタレン)を得た。このポリ(1ベンゾイルオキシビニルナフタレン)0.5モルモノマー相当をアセトンに溶解し、更に1N水酸化ナトリウム水溶液1gを加えて加熱し、ポリ(ビニルナフトール)(樹脂B)を得た。得られたポリマーをアセトン、水-シュウ酸溶液で再沈させ、精製した。

【0088】各樹脂の組成は下記の通り。

樹脂A…ナフチルメタクリレートとtert-ブチルメタクリレーとの共重合体(分子量20000、共重合組成3:7)

樹脂B…ポリ(ビニルナフトール)(分子量7000)

樹脂C…βナフトールノボラック(市販品:分子量4500)

樹脂D…ビニルナフタレンとtert-ブチルアクリレートとの共重合体(分子量6000、共重合組成3:7)

樹脂E…ビニルアントラゼンとtert-ブチルアクリレートとの共重合体(分子量5500、共重合組成:3:7)

樹脂F…ビニカルバゾールとtert-ブチルアクリレートとの共重合体(分子量7000、共重合組成3:7)

この他、下記の樹脂G～Iを用意した。尚、これらの樹脂は、構造中に芳香環を含まない。

【0089】樹脂G…ポリtert-ブチルアクリレート(分子量12500)

樹脂H…ポリアリルメタクリレート(分子量24000)

樹脂I…ポリグリシジルメタクリレート(分子量20000)

また、下記合成例3および4において、感光性組成物に配合される酸により分解し得る結合を有する化合物(溶解抑制剤)を合成した。

##### 合成例3

ポリビニルナフトールBに、水素化ナトリウムを反応させ、ポリビニルナフトールの水酸基の一部をナトリウム塩とした。統いて、ジ-tert-ブチル二炭酸エステルを反応させ、tert-ブトキシカルボニル基を導入し、酸により分解し得る結合を有する化合物(a)を得た。この化合物におけるtert-ブトキシカルボニル基の導入率は、ポリビニルナフトールの全水酸基に対して20モル%であった。

##### 合成例4

ポリビニルナフトールに、炭酸カリウムおよびヨウ化カリウムを触媒として、プロモ酢酸tert-ブチルエステル

21

を反応させ、酢酸 tert-ブチルを導入し、酸によって分解し得る結合を有する化合物 (b) を得た。この化合物における酢酸 tert-ブチルの導入率は、ポリビニルナフトールの全水酸基に対して 19 モル% であった。

【0090】この他、下記の酸によって分解し得る結合を有する化合物を用意した。

化合物 c … tert-ブトキシカルボニルナフトール

化合物 d … 酢酸 tert-ブチル化ナフトール

化合物 e … トリ (tert-ブトキシカルボニル) アントラロビン

化合物 f … tert-ブトキシカルボニルオキシフェナスレン

更に、下記合成例 5 に従って、感光性組成物に配合される光酸発生剤を合成した。

#### 合成例 5

アントラロビン 0.2 モルをテトラヒドロフランに溶解し、3 倍モル量のメタンスルフォニルクロライドを加え

た後、トリエチルアミン 0.6 モルを除々に滴下した。

続いて、トリエチルアミンおよびテトラヒドロフランを\*

表1 感光性組成物(レジスト)の処方

組成物 No.	樹脂成分 (重量%)	酸により分解し得る 結合を有する化合物 (重量%)	光酸発生剤 又は光架橋剤 (重量%)
1	A (97)	—	I (3)
2	A (95)	—	J (5)
3	B (67), G (30)	—	I (3)
4	G (50)	a (45)	g (5)
5	G (50)	b (45)	h (5)
6	C (41), G (50)	—	I (3)
7	D (97)	—	I (3)
8	E (97)	—	I (3)
9	F (97)	—	I (3)
10	G (70)	c (25)	g (5)
11	G (70)	d (30)	i (3)
12	G (65)	e (30)	g (5)
13	G (65)	f (30)	g (5)
14	B (80)	—	I (3), k (17)
15	H (41), B (50)	—	I (3)
16	I (41), B (50)	—	i (3)
17	B (70), G (20)	—	h (10)

【0093】以上の感光性組成物を用いて、パターン形成を行った。表1に示した感光性組成物 1 ~ 17 (溶液) を、夫々 5 インチのシリコンウェハ上にスピンドルトし、110℃のホットプレート上で 5 分間プリベークして厚さ 0.9 μm の感光性層 (レジスト膜) を形成し

た。

【0094】次いで、前記感光性層に ArF エキシマレーザ光 (波長 193 nm) をパターン露光 (コンタクト露光) した後、110℃のホットプレート上で 2 分間ベーリングした。続いて、ウェハを表2に示す現像液に 6

23

0~200秒間浸漬して前記感光性層を現像した。更に、水洗及び乾燥することにより、所定のライン及びスペースからなるパターンを得た。

【0095】尚、当該実施例は、本発明の第一および第二の方法に相当する。得られたパターンを走査型電子顕微鏡（以下、SEMと略す）で観察し、解像性を評価し\*

表2 パターン形成（実施例1）

24

\*た。各パターン形成における、感光性層（感光性組成物）の感度および解像性（パターンの線幅）の結果を、下記表2に併記する。

【0096】

【表2】

組成物 No.	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性 (μm)	現像液
1	120	0.4 (ポジ)	2.38%TMAH
2	200	0.4 (ポジ)	同上
3	95	0.4 (ポジ)	同上
4	115	0.4 (ポジ)	同上
5	140	0.4 (ポジ)	同上
6	240	0.4 (ポジ)	同上
7	180	0.4 (ポジ)	同上
8	210	0.4 (ポジ)	同上
9	220	0.5 (ポジ)	同上
10	120	0.4 (ポジ)	同上
11	140	0.4 (ポジ)	同上
12	160	0.5 (ポジ)	同上
13	160	0.5 (ポジ)	同上
14	75	0.5 (ネガ)	同上
15	80	0.5 (ネガ)	1:1:1:1 2.38%TMAH
16	90	0.5 (ネガ)	同上
17	150	0.5 (ポジ)	2.38%TMAH

・条件：コンタクト露光（ArFエキシマレーザ光）  
ポストエクスposure 110°C 2分

・感光性層の膜厚：0.9 μm

・現像液：TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液  
又はTMAHエタノール溶液

【0097】また感光性組成物3における樹脂成分のうち、樹脂Bをポリ（ビニルフェノール）（分子量600）に変更して、比較用の感光性組成物26を調製した。かかる感光性組成物26を用い、実施例1と同様の方法および条件に従って、ArFエキシマレーザ露光によるパターン形成を試みたところ、500mJ露光しても、充分なパターンを得ることができなかった。

【0098】さらに実施例1において、感光性組成物3を用いて得られたパターンを耐エッチングマスクとして、CF<sub>4</sub>プラズマによりアクリティイオノンエッティングを行ったところ、エッティング速度は47mm/min.であった。

【0099】また、比較として、ポリメチルメタクリレート（PMMA）からなるレジストを用いて実施例1の

方法および条件に従って基板上にパターンを形成し、このパターンを耐エッチングマスクとして、上記同様にリアクティイオノンエッティングを行ったところ、エッティング速度は140mm/min.であった。

【0100】このような結果より、本発明の実施例により得られたパターンは、PMMAを用い、ArFエキシマレーザ露光を採用して得られたパターンに比べて、約3倍近いドライエッティング耐性を有することが明らかである。

（実施例2）感光性組成物に配合される樹脂成物を以下の通り合成及び準備した。

【0101】感光性組成物に配合されるアセタール樹脂として市販のアセタール樹脂エスレックBLS（積水化学社製）（アセタール化率70mol%）（樹脂J）を

用意した。

【0102】また合成例6, 7において、感光性組成物に配合される別のアセタール樹脂K, Lを合成した。

#### 合成例6

ポリビニルアルコール2g(分子量22500)にグリオキシル酸3m1、濃硫酸4.5m1を水30m1に溶解し、60℃で4時間反応した。反応後水酸化ナトリウムで中和し、水-メタノールで再次し、ポリビニルアルコールのグリオキシル酸化物(樹脂K)を得た。

(アセタール化率は20モル%)

#### 合成例7

文献(Colloid Polym Sci. 252, 294 (1974))に従ってポリビニルアルコール(分子量22500)からアミノアセタール化ポリビニルアルコール(樹脂L)を合成した。(アミノアセタール化率は6%)

感光性組成物に配合されるエポキシ樹脂として合成例8, 9において感光性組成物に配合されるエポキシ樹脂を合成した。

#### 合成例8

1, 5ナフタレンジオール0.05モルに0.1モルのエピクロロヒドリン、これに水0.25gとNaOH4.0gを80℃加え、2時間反応後、30mmHgで未反応のエピクロロヒドリンを除去し、トルエンでエポキシ樹脂を抽出した。トルエンを減圧留去し、1, 5ナフタレンジオールを導入したエポキシ樹脂(樹脂M)を得た。

#### 合成例9

4, 4"メチレンビス(ジヒドロキシナフタレン)0.\*

\*0.5モルに1モルのエピクロロヒドリン、これに水0.25gとNaOH0.8gを80℃加え、2時間反応後、30mmHgで未反応エピクロロヒドリンを除去し、でエーテルでエポキシを抽出した。エーテルを減圧留去し、低導入率4, 4"メチレンビス(ジヒドロキシナフタレン)を導入したエポキシ樹脂(樹脂N)を得た。

【0103】また市販の1, 6ナフタレンジオールを導入したエポキシ樹脂(大日本インキ社製)(樹脂P)、市販の4, 4"メチレンビス(ジヒドロキシナフタレン)を導入したエポキシ樹脂(大日本インキ社製)(樹脂Q)、脂環式ジエポキシCY179(チバガイギー社製)(樹脂S)を用意した。

【0104】また光酸発生剤として、トリフェニルスルフォニウムトリフレート(ミドリ化学社製)(化合物1)、2-(4'-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル-1, 3, 5-トリアジン)(ミドリ化学社製)(化合物m)、光アルカリ発生剤として、ニトロベンジルシクロヘキシカルバメート(ミドリ化学社製)(化合物n)を用意した。

【0105】上述したような化合物を表3に示す处方に従って配合し、感光性組成物18~23を得た。即ち、表3に示される配合比率の固形分にその3倍重量のシクロヘキサン又は水を加え室温で6時間攪拌した後、細孔径0.2μmのテフロンフィルターを介して濾過し感光性組成物の溶液を調製した。

#### 【0106】

#### 【表3】

組成物 No.	アセタール 樹脂成分 (重量%)	エポキシ 樹脂成分 (重量%)	光酸又は アルカリ発生剤 (重量%)
18	J (7)	M (25)	I (2)
19	K (7)	N (25)	I (1)
20	K (7)	N (20)	m (5)
21	K (7)	N (20)	n (5)
22	L (7)	P (20)	I (2)
23	K (19)	S (20), Q (20)	I (2)

【0107】表1に示した感光性組成物(溶液)を、夫々5インチのシリコンウェハ上にスピンドルトローラーにて5分間ブリーフして厚さ0.9μmの感光性層(レジスト膜)を形成した。

【0108】次いで、前記感光性層にArFエキシマレーザーにてパターン露光(コンタクト露光)した後、110℃のホットプレート上で2分間ペーニングした。続いて、ウェハを表4に示す現像液に60~200秒間浸漬して前記感光性層を現像した。更に、水洗及び乾燥することにより、所定のライン及びスペースからなるパタ

ーンを得た。

【0109】尚、当該実施例は、本発明の第一および第二の方法に相当する。得られたパターンを走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略す)で観察し、解像性を評価した。各パターン形成における、感光性層(感光性組成物)の感度および解像性(パターンの線幅)の結果を、下記表4に併記する。

#### 【0110】

#### 【表4】

表 4

組成物 No	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性 (μm)	現像液
18	15	0.5 μm	MIBK
19	25	0.5 μm	3.0% TMAH
20	80	0.5 μm	3.0% TMAH
21	75	1.0 μm	3.0% TMAH
22	20	0.5 μm	MIBK
23	10	0.5 μm	MIBK

- ・条件：コンタクト露光（ArFエキシマレーザ光）  
ポストエクスピージャーベイク 110°C 2分
- ・感光性層の膜厚：0.9 μm
- ・現像液：MIBK（メチルイソブチルケトン）  
又はTMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液

【0111】また、感光性組成物18～23のパターンの193nmにおける1μm膜厚の吸光度を測定した。その結果を表5に示す。一方比較例1として市販のフォトレジストOPR-800（東京応化製）についても、感光性組成物18～23と同様に吸光度を測定した。その結果を表5に示す。

【0112】実施例2において、感光性組成物18～2\*

\*3及びフォトレジストOPR-800を使用して得られたパターンを耐エッチングマスクとし、CF<sub>4</sub> プラズマによりリアクティブイオンエッティング（50mトル、80W）際のエッティング速度を測定した。その結果を表5に併記する。

【0113】

表 5

感光性組成物番号	吸光度	エッティング速度 (nm/min)
18	0.6	3.1
19	0.5	3.0
20	0.5	3.5
21	0.7	3.0
22	0.6	3.2
23	0.5	3.5
比較例	30.0	3.0

【0114】以上の如く、本実施例のレジストは、193nmにおける吸光度が小さくかつドライエッティング耐性にすぐれていることがわかる。

（実施例3）

感光性組成物に配合される樹脂成分を合成した。

合成例10

0.3モルのトリメチルシリルメタクリレートを0.7モルのグリシジルメタクリレートをトルエン200グラムに混合し、アゾイソブチルニトリル（AIBN）2グラムを加え70°Cで8時間加熱し、アセトニーメタノール50

ル溶媒中に適下しトリメチルシリルメタクリレートとグリシジルメタクリレートの3:7共重合体を得た。（分子量10000）これをアセトナー酢酸一水混合溶媒系で1時間攪拌し、脱トリメチルシリル化した後、水で再次し、乾燥し、メタクリル酸ーグルシジルメタクリレート3:7共重合体を得た。（樹脂Q）

また感光性組成物に配合される別の樹脂成分として、1,5ジヒドロキシナフタレン（アルドリッヂ社製）（樹脂R）を用意した。

【0115】上記した化合物を表6に示す处方に従って

29

配合し感光性組成物24を得た。即ち、表6に示される配合比率の固形分にその3倍重量のシクロヘキサン又は水を加え、室温で6時間攪拌した後、細孔径0.2μmのテフロンフィルターを介して濾過し、感光性組成物の溶液を調製した。

【0116】

【表6】

表 6

組成物 No	樹脂成分 (重量%)	樹脂成分 (重量%)	光酸発生剤
24	0(74)	R(25)	I(1)

【0117】表6に示した感光性組成物24(溶液)を夫々5インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、110℃のホットプレート上で5分間ブリーバークして厚さ\*

\* 0.9μmの感光性層(レジスト膜)を形成した。

【0118】次いで、前記感光性層に表7に示した露光源にてパターン露光(コンタクト露光)した後、110℃のホットプレート上で2分間ペーニングした。続いて、ウェハを表7に示す現像液に60~200秒間浸漬して前記感光性層を現像した。更に、水洗及び乾燥することにより、所定のライン及びスペースからなるパターンを得た。

【0119】尚、当該実施例は、本発明の第一および第二の方法に相当する。得られたパターンを走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略す)で観察し、解像性を評価した。各パターン形成における、感光性層(感光性組成物)の感度および解像性(パターンの線幅)の結果を、下記表7に併記する。

【0120】

【表7】

表 7

組成物 No	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性 (μm)	現像液
24	30	0.5μm	3.0%TMAH

・条件: コンタクト露光(ArFエキシマレーザ光)

・ポストエクスposure: 110℃ 2分

・感光性層の膜厚: 0.9 μm

・現像液: TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液

【0121】また感光性組成物24のパターンの193nmにおける1μm膜厚の吸光度を測定した。その結果を表8に示す。一方比較例として市販のフォトレジストOPFR-800(東京応化製)も同様にして測定した吸光度も表8に示す。

※パターンを耐エッティングマスクとし、CF<sub>4</sub>プラズマによりアクリティブイオンエッティング(50mトル、80W)際のエッティング速度を測定した。その結果を表8に併記する。

30 【0123】

【表8】

【0122】実施例3において、感光性組成物24及びフォトレジストOPFR-800を使用して得られたバ

表 8

感光性組成物番号	吸光度	エッティング速度 (nm/min)
24	0.5	3.0
比較例	30.0	3.0

【0124】以上の如く本実施例のレジストは吸光度が小さくかつドライエッティング耐性に優れていることがわかる。

(実施例4) 感光性組成物17(溶液)に対しその固形分の3重量%に相当するビレン(蛍光を発する化合物)を添加し、再度フィルターリングを行って、感光性組成物25とした。この組成物を用いて、実施例1と同様の方法および条件に従ってパターンを形成した。現像液としては、2.38%のTMAH水溶液を用いた。

【0125】尚、当該実施例は、本発明の第三の方法に相当する。実施例4における、感光性層の感度、解像性、および得られたパターンの断面形状を下記表3に示す。

また表3には、実施例1における感光性組成物17を用いてパターン形成を行った場合について、感度、解像性(パターンの線幅)、およびパターンの断面形状を併記する。

(実施例5) MgWO<sub>4</sub>粉末(蛍光を発する化合物)5重量%およびポリアクリル酸を水中で混合し、更に界面活性剤エピコート1%を加えた。得られた分散液を基板上に塗布し、温度200℃で5分間加熱し、膜厚0.1μmの薄膜、即ち蛍光発生層を形成した。この薄膜上に、感光性組成物17(溶液)をスピンドルコートし、実施例1と同様の方法および条件で露光および現像処理し、50パターンを形成した。現像液としては、2.38%のT

M AH水溶液を用いた。

【0126】尚、当該実施例は、本発明の第四の方法に相当する。当該実施例における、感光性層の感度、解像性(パターンの線幅)、およびパターンの断面形状を下\*

表9 パターン形成(試験例1, 2, 3)

試験例	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性 (μm)	パターン断面形状
※1	150	0.5	
※2	120	0.4	
※3	120	0.4	

【0128】※試験例1…感光性組成物17を用いてパターンを形成した。

試験例2…感光性組成物25(蛍光を発生する化合物を添加した組成物)を用いてパターンを形成した。

【0129】試験例3…基板上に蛍光発生層を形成し、この層において感光性組成物17を用いてパターンを形成した。

(実施例6) 基板上に感光性組成物17からなる感光性層を形成した。この層上に、実施例3で用いられた蛍光を発生する化合物の分散液を塗布し、温度200°Cで5分間加熱して、膜厚0.1μmの薄膜、即ち蛍光発生層を形成した。続いて、感光性層および薄膜上に、20keVの電子線を露光した後、実施例1と同様の方法および条件で現像処理して、パターンを形成した。

\*記表9に示す。

【0127】

【表9】

【0130】当該実施例では、感度5μC/cm<sup>2</sup>で、線幅0.3μmのパターンが得られた。尚、比較として、基板上に蛍光発生層を形成せず、直接感光性層を形成した場合には、全くパターンを得ることができなかった。

【0131】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、短波長の露光を採用したパターン形成方法であって、高解像度であり且つドライエッチング耐性に優れたパターンを安定して形成し得る方法を提供することができる。本発明の方法は、半導体装置等の製造プロセスにおけるフォトリソグラフィに効果的に適用することが可能であり、その工業的価値は極めて大きい。

#### フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6

G 03 F 7/039

7/30

H 01 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 中瀬 真

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内